

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 1 月 11 日 (11.01.2001)

PCT

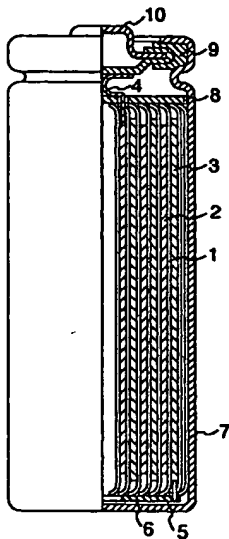
(10) 国際公開番号  
WO 01/03228 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01M 10/40 字門真1006番地 Osaka (JP). 三菱化学株式会社 (MIT-SUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/04293
- (22) 国際出願日: 2000 年 6 月 29 日 (29.06.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (72) 発明者; および
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 尾浦孝文 (OURA, Takafumi) [JP/JP]; 〒573-0165 大阪府枚方市山田池東町46-3-208 Osaka (JP). 岩本和也 (IWAMOTO, Kazuya) [JP/JP]; 〒593-8304 大阪府堺市家原寺町2-19-20 Osaka (JP). 中西真二 (NAKANISHI, Shinji) [JP/JP]; 〒573-1106 大阪府枚方市町楠葉1-12-5-509 Osaka (JP). 上田敦史 (UEDA, Atsushi) [JP/JP]; 〒546-0003 大阪府大阪市東住吉区今川3-8-6 Osaka (JP). 越名 秀 (KOSHINA,
- (30) 優先権データ:  
特願平11/188740 1999 年 7 月 2 日 (02.07.1999) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市大

[続葉有]

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池



(57) Abstract: A nonaqueous electrolyte secondary cell, wherein an electrolyte comprises a cyclic carboxylic acid ester as a nonaqueous solvent and further comprises a cyclic carbonic acid ester having at least one carbon-carbon unsaturated bond. A cyclic carboxylic acid ester exhibits a high electrical conductivity under low temperature circumstances and the cyclic carbonic acid ester is added for the purpose of suppressing the reduction decomposition of the cyclic carboxylic acid ester.

(57) 要約:

非水電解質二次電池において、電解液に低温環境下で高電導度を有する環状カルボン酸エステルを用い、さらにこの環状カルボン酸エステルの還元分解を抑制するために、炭素-炭素不飽和結合を少なくとも1つ有する環状炭酸エステルを添加する。



Hizuru) [JP/JP]; 〒572-0019 大阪府寝屋川市三井南町  
30-2-214 Osaka (JP).

(74) 代理人: 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒  
100-0004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手  
町ビル331 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 非水電解質二次電池

## 5 技術分野

本発明は、非水電解質二次電池の非水電解液に使用される非水溶媒の改良に関し、特に低温環境下における充放電特性の改良を目的とするものである。

## 背景技術

- 近年、パソコンおよび携帯電話等の電子機器の小型軽量化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として高エネルギー密度を有する二次電池が要求されている。中でもリチウムを活性物質とする非水電解質二次電池は高電圧、高エネルギー密度を有する電池として期待が大きい。従来、この電池には負極に金属リチウム、正極に二硫化モリブデン、二酸化マンガ、五酸化バナジウムなどが用いられ、3 V級の電池が実現されていた。
- 15 しかしながら、負極に金属リチウムを用いた場合、充電時に樹枝状（デンドライト状）リチウムの析出が起こり、充放電の繰り返しとともに極板上に堆積した樹枝状リチウムが、極板から遊離し、電解液中を浮遊し、正極と接触して微少短絡を起こす。その結果、充放電効率が100%未満となり、サイクル寿命が短くなるという問題があった。また、樹枝状リチウムは表面積が大きく、反応活性が
- 20 高いため、安全面に課題を有していた。

- この課題を解決すべく、最近では金属リチウムにかえて炭素材を用い、正極に  $\text{LiCoO}_2$  や  $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  等のリチウムに対して4 V級の電圧を示すリチウム含有遷移金属酸化物を用いたリチウムイオン二次電池の研究が精力的にすすめられ、すでに商品化されている。この電池では負極においてリチウムは炭素中にイオンとして吸蔵された状態で存在するため、従来の金属リチウムを用いた負極でみられた樹枝状リチウムは析出せず、非常に安全面で信頼性が
- 25 高められた。

以上のように非水電解質二次電池、特にリチウムイオン二次電池では正極、負極の特性ももちろん重要であるが、良好な特性を得るためにはリチウムイオンの

移送を担う非水電解液の特性も重要である。この非水電解液を構成する非水溶媒としては、通常、電解質の溶解性の高い高誘電率溶媒と電解質イオンの移送能力の高い低粘性溶媒を組み合わせ用いている。例えば高誘電率溶媒であるエチレンカーボネート（以下、ECと称する場合がある）やプロピレンカーボネート（以下、PCと称する場合がある）などの環状炭酸エステルと低粘性溶媒であるジメチルカーボネート（以下、DMCと称する場合がある）、ジエチルカーボネート（以下、DECと称する場合がある）、エチルメチルカーボネート（以下、EMCと称する場合がある）等の非環状炭酸エステルを混合してなる電解液は高い導電率が得られ、従来より汎用されている。

#### 10 発明の開示

しかしながら、上記ECは凝固点が38℃付近と高く、単独で用いる場合、溶質との混合による凝固点降下を見込んでも、凝固点はせいぜい0℃程度までしか下らない。しがたって、低粘性でかつ低凝固点の溶媒と混合することにより低温特性の確保が図られている。しかし、この混合溶媒においても、ECを含有していることからその影響は少なからず残り、十分な低温特性が確保できていないのが現状である。そこで、凝固点が-49℃と低く、かつ高誘電率を有する別の環状炭酸エステルであるPCを用いた電解液が提案されている。この電解液はECを用いた電解液に比べ、改善は見られるものの、他の溶媒と混合して用いてもやはり低温特性は十分ではない。さらに結晶性の高いグラファイトを負極に用いた電池に使用した場合、PCはこのグラファイトによって分解されるという問題がある。

また、環状炭酸エステルに代わる高誘電率溶媒として、環状カルボン酸エステルが提案されている。環状カルボン酸エステルとして、例えばγ-ブチロラク톤はPC同様、凝固点が-45℃と低く、かつ高誘電率を有しており、さらに低温における導電率はPCをはるかに上回ることからリチウム電池には非常に好ましい溶媒である。しかしながら、環状カルボン酸エステルは還元分解しやすく、負極に低電位の材料、例えばグラファイトを用いた場合、充電時に負極の電位で分解し、結果的に不可逆容量が増大し充放電効率が低下するという問題がある。

本発明は、このような課題を解決し、特に低温時の充放電特性の優れた非水電

解質二次電池を提供することを目的とするものである。

- 上記課題を解決すべく、本願発明者らは鋭意検討を重ねた結果、環状カルボン酸エステルに、炭素－炭素不飽和結合を少なくとも1つ有する環状炭酸エステルを添加することにより、非水電解質二次電池に適用可能で、優れた低温特性を与える電解液が得られることを見出した。

すなわち、本発明は、正極、負極、非水電解液を含む非水電解質二次電池であって、非水電解液は溶質と非水溶媒とを含み、前記非水溶媒は、環状カルボン酸エステルと炭素－炭素不飽和結合を少なくとも1つ有する環状炭酸エステルを含む非水電解質二次電池である。

- 10 特定の理論に拘束されることを意図しないが、本発明者らは、本発明による優れた低温特性を下記のように考えている。

- Aurbachら(J. Electrochem. Soc., 138, 3529)等によれば、環状炭酸エステル、例えばECは、還元時に開環し二量化することにより負極表面上に被膜(不働態層)を形成し、この被膜はリチウムイオン周囲の溶媒分子の挿入を阻止する物理的バリアーを構成するとされている。なお、この文献は、不飽和結合を有する環状炭酸エステルに関してはなんら述べられていない。

- 特開平11-31525号公報にはγ-ブチロラクトン(以下、GBLと称する場合がある)にECを添加した電解液が報告されている。しかしながら、本発明者らの実験によると、この電解液の場合、ECを添加したとしても、Aurbachらにより報告された効果的な物理的バリアーが構成されていないことが判明した。

- そこで、本発明者らは種々の物質に関して検討を行った結果、還元分解しやすいGBLのような環状カルボン酸エステルに対しては、ECのような炭素－炭素不飽和結合を有さない環状炭酸エステルではなくて、ビニレンカーボネート(以下、VCと称する場合がある)のような炭素－炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルを添加することが好ましいことを見出した。この炭素－炭素不飽和結合を有するエステルでは、還元時にまず不飽和結合部で重合し、その後、ECの場合に見られる開環二量化が進行し、このため、負極の表面に形成される被膜はE

Cを使用した場合と比べてより緻密で強固なものになると思われる。すなわち、効果的な物理的バリアが形成され、GBL等の環状カルボン酸エステルの還元分解を効果的に抑制するものと思われる。

- 5   なお、このVCを電解液に添加した例が特開平6-84542号公報や特開平8-45545号公報等で報告されているが、これらの例では凝固点が高いECなどの環状炭酸エステルに対してVCを添加したものであり、環状カルボン酸エステルに対してVCを添加することを開示するものではない。

- 10   以上に記載のとおり、本発明によれば環状カルボン酸エステルに炭素-炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルを添加して電解液を構成することにより、低温下でも非常に高い導電率を有する、特に低温環境下での充放電特性に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。特に、従来、環状カルボン酸エステルが分解するために使用できなかったグラファイトを負極に用いる電池においても、環状カルボン酸エステルを含有する電解液を使用でき、低温特性の向上を図ることができる。

15   図面の簡単な説明

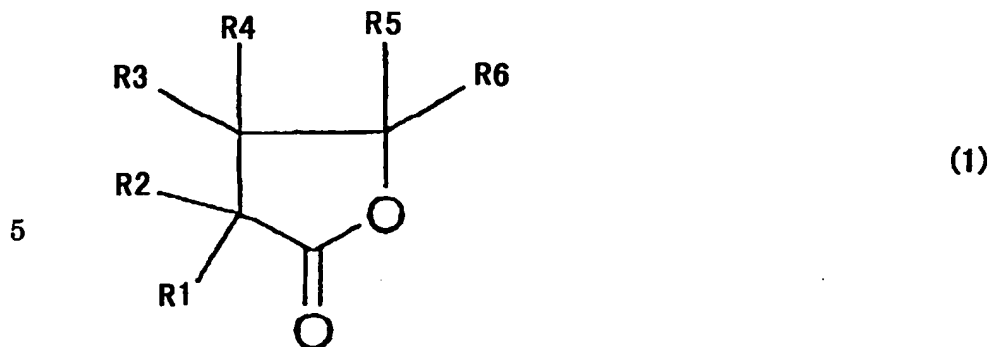
図1は、本発明の実施例における円筒型リチウムイオン二次電池の縦断図面である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の具体的な実施の形態を以下に説明する。

- 20   本発明の非水電解質二次電池は、高誘電率を有し、特に低温環境下での充放電特性に優れた溶媒として、環状カルボン酸エステルに炭素-炭素不飽和結合を少なくとも1つ有する環状炭酸エステルを添加したものをを用いることを特徴とする。

上記の環状カルボン酸エステルは、好ましくは、 $\gamma$ -ブチロラクトン及び式(1)に示されるその誘導体である。



式中、R 1 から R 6 は、それぞれ独立に水素、ハロゲン、または炭素数 1 - 6 のアルキル基またはアセチル基であり、但し R 4 と R 5 で二重結合を形成しても  
10 よい。

なお、本明細書において、アルキル基は脂肪族炭化水素基の意味であり、飽和、不飽和のいずれであってもよく、メチレン基などのアルキレン基が含まれる。

具体的には好ましい環状カルボン酸エステルとしては、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\alpha$ -アセチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\beta$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -アングリカラクトン、 $\alpha$ -  
15 メチレン- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -ヘキサノラクトン、 $\gamma$ -ノナノラクトン、 $\gamma$ -オクタノラクトン、 $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -デカノラクトン等が挙げられ、さらに好ましくは、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\alpha$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトンが挙げられる。

20 これらの環状カルボン酸エステルの凝固点は、好ましくは 0℃以下、さらに好ましくは -20℃~-60℃である。

また、上記の炭素-炭素不飽和結合を少なくとも 1 つ有する環状炭酸エステルの不飽和結合には、芳香族性の二重結合は含まれない。そして該飽和結合の数は限定されないが、好ましくは 1~3、さらに好ましくは 1~2、特に好ましくは  
25 1 である。

具体的な炭素-炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルとしては、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートおよびそれらの誘導体が挙げられ、例えば、ビニレンカーボネート (VC)、3-メチルビニレンカーボネート、3, 4-ジメチルビニレンカーボネート、3-エチルビニレンカーボネート、3, 4

- ージエチルビニレンカーボネート、3-プロピルビニレンカーボネート、3, 4-ジプロピルビニレンカーボネート、3-フェニルビニレンカーボネート、3, 4-ジフェニルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート（以下、VECと称する場合がある）等が挙げられる。好ましくは、ビニレンカーボネート、
- 5 ビニルエチレンカーボネートである。

なお、上記環状炭酸エステルの含有量は前記環状カルボン酸エステルに対して0. 5～20体積%であることが好ましい。

- なお、本発明で使用する環状カルボン酸エステルは、ECやPCなどの環状炭酸エステルと比べて粘性が低いので、非水溶媒の1成分として、従来、使用され
- 10 ている低粘性溶媒であるDMC、DEC、EMCなどの非環状炭酸エステルをさらに添加しなくても、好適な結果を得ることができる。但し、これらの非環状エステルの添加を排除するものではない。

- 上記非水溶媒に溶解させる電解質は、本発明では特に限定されず、非水電解質二次電池で通常用いられているものがいずれも使用できる。具体的には、LiC
- 15  $\text{IO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_6\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiB}[\text{C}_6\text{F}_3(\text{CF}_3)_{2-3, 5}]_4$ 等が使用できる。

- 一方、上記非水電解液を用いた電池の正極、負極としては、通常この種の非水
- 20 電解質二次電池で用いられるものが使用される。まず正極材料としては、電池容量を向上させ、エネルギー密度を高める点から、リチウムと一種以上の遷移金属を含有する複合酸化物（リチウム含有遷移金属複合酸化物）を主体とすることが好ましい。例えば $\text{Li}_x\text{MO}_2$ （式中、Mは1種以上の遷移金属を表し、xは電池の充放電状態により異なり、通常 $0.05 \leq x \leq 1.10$ である）で表される
- 25 リチウム含有遷移金属複合酸化物を主体とする活物質が適している。この $\text{Li}_x\text{MO}_2$ において、遷移金属MはCo、Ni、Mnの少なくとも一種であることが好ましい。この他、リチウム含有遷移金属複合酸化物としては $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ で表されるものを用いてもよいが、本願発明では特に限定されない。



- また負極材料としては、金属リチウム、リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な材料を使用して構成する。リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な材料としては、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭素等の炭素材料やポリアセチレン、ポリピロール、ポリアセン等のポリマー、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、 $\text{TiS}_2$ 等のリチウム含有遷移金属酸化物あるいは遷移金属硫化物が挙げられる。中でも、炭素材料が適しており、例えば、（002）面の面間隔が0.340nm以下であるような炭素材料、すなわちグラファイトを用いる場合、電池のエネルギー密度が向上する。

以上のような正極材料、負極材料は結着剤および導電剤と混練し極板に加工するが、混練する結着剤および導電剤は従来公知のものがいずれも使用可能である。

なお、電池の形状は、円筒型、角型、コイン型、ボタン型、大型等の種々の形状にすることができ、正極、負極の態様をそれに応じて変更すればよい。

#### 15 （実施例）

（作製したセルの構造）

以下、本発明の実施例を図面を参照しながら説明する。

- 図1に本実施例で用いた円筒型非水電解質二次電池（直径18mm、総高65mm）の縦断面図を示す。この図より明らかなように、セパレータ1を介して、  
20 带状正極板2と負極板3を複数回渦巻状に巻回して、極板群が構成される。正極板2と負極板3にはそれぞれアルミニウム製正極リード板4およびニッケル製負極リード板5を溶接している。極板群の上下にポリエチレン樹脂製底部絶縁板6を装着し、ニッケルメッキした鉄製電池ケース7内に収容し、負極リード板5の他端を電池ケース7の内底面にスポット溶接する。極板群上面にポリエチレン樹脂製上部絶縁板8を載置してから電池ケース7の開口部の所定位置に溝入れし、所定量の非水電解液を注入含浸させる。ポリプロピレン樹脂製ガスケット9を周縁部に装着させたステンレス鋼製の封口板10の下面に正極リード板4の他端をスポット溶接した後、電池ケース7の開口部にガスケット9を介して封口板10を装着し、電池ケース7の上縁部をかしめ封口し、電池が完成する。

- 正極は $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{Co}_3\text{O}_4$ を混合し、 $900^\circ\text{C}$ で10時間焼成して合成した $\text{LiCoO}_2$ 100重量部に導電材としてアセチレンブラック3重量部、結着剤としてポリ四フッ化エチレン7重量部を混合し、 $\text{LiCoO}_2$ に対し1%カルボキシメチルセルローズ水溶液100重量部を加え、攪拌混合しペースト状の
- 5 正極合剤を得た。そして、厚さ $30\mu\text{m}$ のアルミニウム箔を集電体とし、その両面に前記ペースト状正極合剤を塗布し、乾燥後圧延ローラーを用いて圧延を行い、所定寸法に裁断して正極板とした。

- また、負極は以下のように作製した。まず、平均粒径が約 $20\mu\text{m}$ になるように粉碎、分級した鱗片状黒鉛と結着剤のスチレン/ブタジエンゴム3重量部を混
- 10 合した後、黒鉛に対し1%カルボキシメチルセルローズ水溶液100重量部に加え、攪拌混合しペースト状負極合剤とした。厚さ $20\mu\text{m}$ の銅箔を集電体とし、その両面にペースト状の負極合剤を塗布し、乾燥後圧延ローラーを用いて圧延を行い、所定寸法に裁断して負極板とした。

- そして、上述のように作製した帯状の正極、負極および厚さ $25\mu\text{m}$ の微多孔
- 15 性ポリエチレン樹脂製セパレータを渦巻状に巻回し、非水電解液には各実施例において調整した溶媒に1.5モル/リットルの $\text{LiPF}_6$ を溶解したものをうい、これを注液した後、密封した。

(実施例1)

- 非水電解液の溶媒としてγ-ブチロラクトン (GBL) にビニレンカーボネー
- 20 ト (VC) を5体積%添加したものをういて上記の電池を作製し、本発明の電池1とした。

(比較例1)

非水電解液の溶媒としてγ-ブチロラクトン (GBL) を単独でういて上記の電池を作製し、比較の電池1とした。

- 25 (比較例2)

非水電解液の溶媒としてγ-ブチロラクトン (GBL) にエチレンカーボネート (EC) を5体積%添加したものをういて上記の電池を作製し、比較の電池2とした。

本発明の電池および比較の電池を環境温度 $20^\circ\text{C}$ で、充放電電流は $300\text{mA}$ 、

充電終止電位を 4.1 V、放電終止電位 3.0 V の定電流充放電を行った。3 サイクル後の電池内のガス発生量を測定した。結果を表 1 に示す。

表 1

	本発明の電池 1	比較の電池 1	比較の電池 2
ガス発生量	1.2cc	21cc	17cc

5

表 1 からわかるように、GBL を単独で電解液溶媒に用いた比較の電池 1 では GBL の還元分解がおこり、充放電中に電池内のガス発生量が著しく増大している。GBL に EC を添加した溶媒を用いた比較の電池 2 においても GBL の還元分解は抑制できず、電池内のガス発生量は無添加に対し減少はほとんど認められ  
 10 なかった。一方、VC を添加した溶媒を用いた本発明の電池 1 の場合、電池内のガス発生量が著しく減少し、GBL の還元分解が抑制されていることがわかる。これにより、GBL に VC を添加した電解液を用いた場合、GBL を単独、もしくは EC と混合して用いた場合に比べ、大幅にガス発生量を低減できることがわかった。

- 15 なお、本実施例において、VC の分解電位が 1.5 V (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )、GBL の還元電位が 1.4 V (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )、EC の還元電位が 1.0 V (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) であり、VC と GBL の組み合わせでは、貴な電位を有する VC の分解が GBL に先行すること、一方、GBL と EC との組み合わせでは、貴な電位を有する GBL の分解が先行してしまうことも、上記の結果に幾  
 20 分、影響を与えている可能性がある。

したがって、本発明の炭素－炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルとしては、環状カルボン酸エステルよりも貴な電位、たとえば 0.1 V 以上貴な電位を有するものが好ましい。

(実施例 2)

- 25 表 2 に示す各種電解液を用いた電池の低温環境下における放電特性を比較した。試験条件は、充電は環境温度 20℃ で上限電圧を 4.2 V に設定して、最大電流 1050 mA で 2 時間 30 分定電流・定電圧充電で行った。放電はこの充電状態

の電池を環境温度 20℃と -20℃で放電電流 1500mA、放電終止電位 3.0V の定電流放電を行った。20℃における放電容量に対する -20℃における放電容量の割合を低温環境下での容量維持率とする。各種電解液の低温環境下での容量維持率を表 2 に示す。

5

表 2

電池		溶 媒 (添加体積比率)	容量維持率 (-20℃/20℃)
実施例	11	GBL + VC (5vol%)	74%
	12	$\gamma$ -バロラクトン + VC (5vol%)	72%
	13	$\alpha$ -アセチル-GBL + VC (5vol%)	67%
	14	$\alpha$ -メチル-GBL + VC (5vol%)	72%
	15	$\alpha$ -アングリラクトン + VC (5vol%)	68%
	16	$\alpha$ -メチレン-GBL + VC (5vol%)	69%
	17	GBL + VC (5vol%)	68%
	18	$\gamma$ -バロラクトン + VEC (5vol%)	66%
	19	$\alpha$ -アセチル-GBL + VEC (5vol%)	62%
	20	$\alpha$ -メチル-GBL + VEC (5vol%)	67%
	21	$\alpha$ -アングリラクトン + VEC (5vol%)	63%
	22	$\alpha$ -メチレン-GBL + VEC (5vol%)	62%
比較例	23	EC	-20℃で電解液凍結
	24	EC/EMC = 25/75	35%
	25	PC	充放電不可
	26	PC + VC (5vol%)	40%

ECを単独で用いた電解液は凝固点が高いため、-20℃では電解液が凍結し、電池 23 は作動しなかった。そこで、低凝固点のエチルメチルカーボネート (EMC) との混合電解液を用いて、電池 24 を作製したが 35%程度と容量維持率は低く、低温特性は十分とは言えない。また、PCを単独で用いた電解液を用い

た電池 25 は負極にグラファイトを用いたため、充電時に PC が分解され充放電反応ができなかった。電池 26 の VC を添加した電解液を用いた場合、負極表面に形成された被膜により PC のグラファイト上での分解が抑制されて充放電が可能となる。しかし、容量維持率は 40 % と低く、EC/EMC 混合溶媒と同様、  
5 十分な低温特性は得られなかった。それに対し、各環状カルボン酸エステルに炭素-炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルを添加した電解液を用いた電池 11 ~ 22 は 62 ~ 74 % と、非常に高い容量維持率を示し、EC、PC を単独もしくは他の溶媒と混合して用いた電解液を用いた電池に比べ低温特性が著しく向上した。

#### 10 (実施例 3)

以上の結果から、炭素-炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルを環状カルボン酸エステルに添加することにより、低温特性が著しく向上することがわかったが、VC は凝固点が 22 °C と高いため、添加量が多すぎる場合、低温特性が低下するおそれがある。そこで、VC の混合比について検討した。環状カルボン酸  
15 エステルとして GBL を用い、VC 添加量を変化させたときの低温環境下における放電特性を比較した。試験条件は、充電は環境温度 20 °C で上限電圧を 4.2 V に設定して、最大電流 1050 mA で 2 時間 30 分定電流・定電圧充電で行った。放電はこの充電状態の電池を環境温度 20 °C と -20 °C で放電電流 1500 mA、放電終止電位 3.0 V の定電流放電を行った。20 °C における放電容量に  
20 対する -20 °C における放電容量の割合を低温時の容量維持率とする。各種電解液の低温環境下での容量維持率を表 3 に示す。

表 3

電池	溶 媒	-20℃/20℃
31	G B L + V C (0.1vol%)	充放電不可
32	G B L + V C (0.5vol%)	6 5 %
33	G B L + V C (1vol%)	7 0 %
34	G B L + V C (5vol%)	7 4 %
35	G B L + V C (10vol%)	6 8 %
36	G B L + V C (20vol%)	6 3 %
37	G B L + V C (30vol%)	4 0 %

表 3 より、V C の添加比率が 0.1 体積% の電池 31 では G B L の還元分解を抑制する十分な被膜が形成されず、いずれの温度でも充放電反応が十分にできなかった。また、V C の添加比率が 30 体積% の電池 37 の場合、-20℃における電解液の電導度が低下するため低温時の容量維持率は低下した。このため、V C 添加量は良好な低温特性を示した電池 32 ~ 36 の範囲である 0.5 ~ 20 体積% が適当である。

なお、本実施例では環状カルボン酸エステルおよび炭素-炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルについて一部の化合物についてのみ記載したが、本発明はここに記載の実施例に限定されるものではない。

#### 産業上の利用可能性

以上のように本発明では、電解液として、環状カルボン酸エステルに、炭素-炭素不飽和結合を少なくとも 1 つ有する環状炭酸エステルを添加した電解液を使用することを特徴とする。炭素-炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルでは、還元時にまず不飽和結合部で重合し、その後 E C の場合にみられる開環二量化が進行する。その際、形成される不働態層はより E C の場合にみられる不働態層よりも緻密で強固なものとなり、環状カルボン酸エステルの還元分解を抑制することが可能になる。その結果、高誘電率を有し、特に低温時の充放電特性を向上させ、特にグラファイトを負極に用いたリチウムイオン二次電池でも使用可能な環状カルボン酸エステルを電解液として使用することが可能となり、特性に優れた

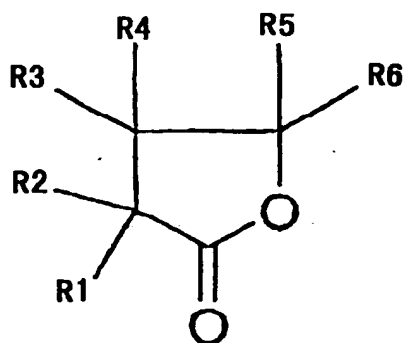
非水電解質二次電池を提供することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 正極、負極、非水電解液を含む非水電解質二次電池であって、非水電解液は溶質と非水溶媒とを含み、前記非水溶媒は、環状カルボン酸エステルと炭素-
- 5 炭素不飽和結合を少なくとも1つ有する環状炭酸エステルを含む非水電解質二次電池。
2. 前記環状カルボン酸エステルが、 $\gamma$ -ブチロラクトンおよび式(1)に示されるその誘導体からなる群から選ばれる1種以上である請求項1記載の非水電解質二次電池。

10

15



(式中、R1～R6は、それぞれ独立に水素、ハロゲン、または炭素数1～6のアルキル基またはアセチル基、但しR4とR5で二重結合を形成してもよい。)

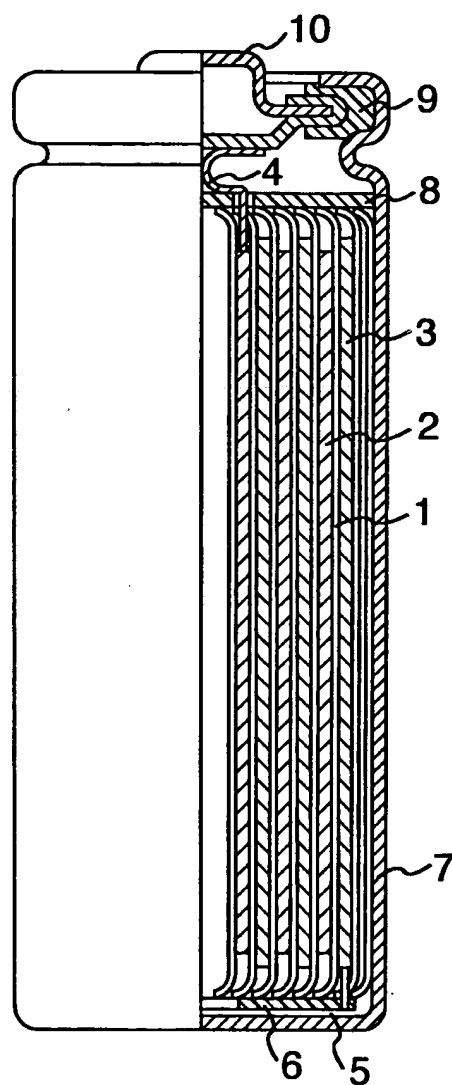
3. 前記環状炭酸エステルが、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートおよびその誘導体からなる群から選ばれる1種以上である請求項1記載の非水電解質二次電池。
4. 前記環状炭酸エステルは前記環状カルボン酸エステルに対し、0.5～20体積%の割合である請求項1記載の非水電解質二次電池。
5. 電解液が $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\alpha$ -メチル $\gamma$ -ブチロラクトンの群から選ばれる1種類以上の環状カルボン酸エステルと、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートの群から選ばれる1種類以上の環状炭酸エステルを含み、前記環状炭酸エステルの前記環状カルボン酸エステルに対する混合割合が、0.5～20体積%である請求項1記載の非水電解質二次電池。



6. 前記正極の正極活物質がリチウム含有遷移金属酸化物であり、前記負極の負極材料が黒鉛である請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池。

1/1

FIG. 1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04293

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JICST

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 8-96852, A (Sony Corporation), 12 April, 1996 (12.04.96), Claims 1 to 5; Column 4, lines 25 to 35 (Family: none)	1-6
A	EP, 766332, A1 (SONY CORPORATION), 02 April, 1997 (02.04.97) & JP, 9-92329, A	1-6
A	JP, 10-312825, A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 24 November, 1998 (24.11.98) (Family: none)	1-6
A	JP, 7-282846, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 27 October, 1995 (27.10.95) (Family: none)	1-6
A	JP, 7-220756, A (Sumitomo Chemical Company, Limited), 18 August, 1995 (18.08.95) (Family: none)	1-6
P,X	JP, 2000-21442, A (SHIN-KOBE ELECTRIC MACHINERY CO., LTD.), 21 January, 2000 (21.01.00), Claims 1 to 3 (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing  
date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means  
"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
20 September, 2000 (20.09.00)

Date of mailing of the international search report  
03 October, 2000 (03.10.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> H01M10/40

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

J I C S T

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 8-96852, A (ソニー株式会社), 12. 4月. 1996 (12. 04. 96), 請求項 1-5, 第4欄第25-35行目 (ファミリーなし)	1-6
A	EP, 766332, A1 (SONY CORPORATION), 2. 4月. 1997 (02. 04. 97) & JP, 9-92329, A	1-6
A	JP, 10-312825, A (東芝電池株式会社), 24. 11月. 1998 (24. 11. 98) (ファミリーなし)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 09. 00

国際調査報告の発送日

03.10.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 正博

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

9541

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 7-282846, A(松下電器産業株式会社), 27. 10月. 1995(27. 10. 95) (ファミリーなし)	1-6
A	JP, 7-220756, A(住友化学工業株式会社), 18. 8月. 1995(18. 08. 95) (ファミリーなし)	1-6
P, X	JP, 2000-21442, A(新神戸電機株式会社), 21. 1月. 2000(21. 01. 00), 請求項 1 - 3 (ファミリーなし)	1-6